

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3425631 A1

②1 Aktenzeichen: P 34 25 631.8
②2 Anmeldetag: 12. 7. 84
④3 Offenlegungstag: 16. 1. 86

⑤1 Int. Cl. 4:
C09B 11/28

D 06 P 1/42
D 06 P 3/32
C 09 D 11/00
C 08 K 5/17
D 21 H 1/46
D 21 H 3/80

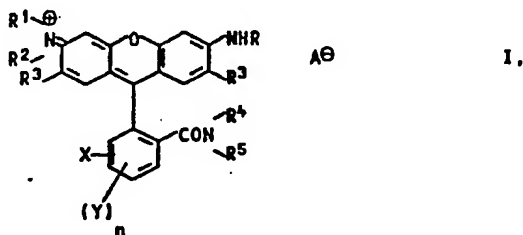
DE 3425631 A1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Mayer, Udo, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Oberlinner,
Andreas, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

⑤4 Rhodaminfarbstoffe

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



R⁴ und R⁵ zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus,
n die Zahlen 1, 2 oder 3,
X Wasserstoff, Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Nitro und
Y Wasserstoff oder Chlor sind.
Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zum Färben von Papierstoffen.

DE 3425631 A1

in der
A⁻ ein Anion,
R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, die Reste
R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, einer der Reste auch Aryl,
R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus, die Reste
R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, die Reste
R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, einer der Reste darüber hinaus auch Wasserstoff, Aryl oder Heteroaryl,

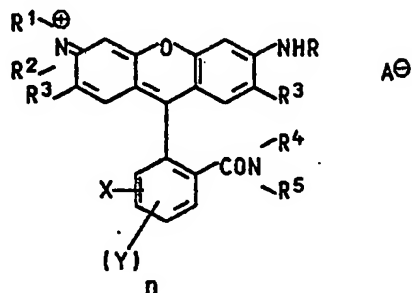
Patentansprüche

1.

Verbindungen der allgemeinen Formel I

05

10



in der

A[⊖] ein Anion,

15

R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl,
die ResteR¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substitu-
iertes Alkyl oder Cycloalkyl, einer der Reste auch Aryl,R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus, die
Reste

20

R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, die ResteR⁴ und R⁵ unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder
Cycloalkyl, einer der Reste darüberhinaus auch Wasserstoff, Aryl oder
Heteroaryl,

25

R⁴ und R⁵ zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus,

n die Zahlen 1, 2 oder 3,

X Wasserstoff, Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder
Nitro und

Y Wasserstoff oder Chlor sind.

30

361/84 Bg 11.07.1984

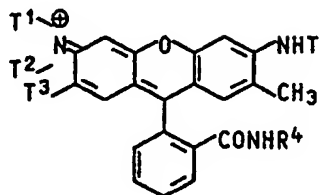
35

38

2.

Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel

05

A[⊖]

I a

in der

10

T C₁- bis C₄-Alkyl,T¹ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl,T² C₁- bis C₄-Alkyl oder Cyclohexyl,T¹ und T² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus undT³ Wasserstoff oder Methyl sind und

15

A[⊖] und R⁴ die angegebene Bedeutung haben.

3.

Verbindungen gemäß Anspruch 2, wobei

T C₂H₅,

20

T¹ H, CH₃ oder C₂H₅,T² CH₃, C₂H₅ oder C₆H₁₁ und

R⁴ verzweigtes Alkyl mit 3 bis 13 C-Atomen oder gegebenenfalls durch
Hydroxy oder C₁- bis C₄-Alkyl substituiertes C₅- bis C₇-Cycloalkyl
sind.

25

4.

Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zum Färben von Papierstoffen.

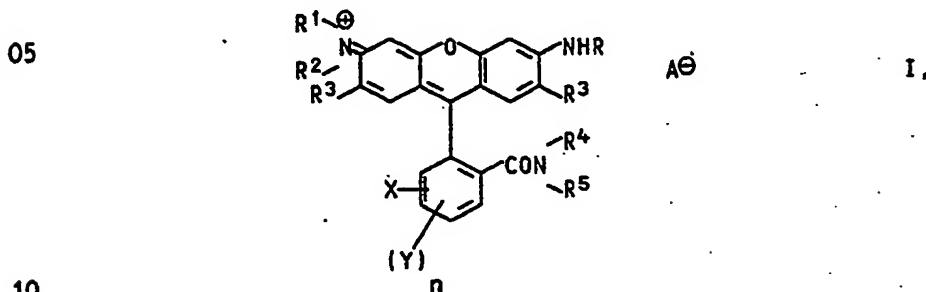
30

35

38

Rhodaminfarbstoffe

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der

A[⊖] ein Anion,

R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, die Reste

15 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, einer der Reste auch Aryl,

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus, die Reste

20 R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, die Reste

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl, einer der Reste darüberhinaus auch Wasserstoff, Aryl oder Heteroaryl,

R⁴ und R⁵ zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus,

n die Zahlen 1, 2 oder 3,

25 X Wasserstoff, Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Nitro und

Y Wasserstoff oder Chlor sind.

30 Gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Cycloalkylreste R, R¹ und R² sind beispielsweise C₁- bis C₁₃-Alkyl, das noch durch Hydroxy, C₁- bis C₁₃-Alkoxy, Chlor, Cyan, Phenyl, Toly, Chlorphenyl oder Methoxyphenyl substituiert und durch Sauerstoff unterbrochen sein kann sowie durch C₁- bis C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl. Im einzelnen seien beispielsweise genannt:

35

CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₃, C₁₃H₂₅,

38 $\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH} \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$, C₂H₄OH, C₃H₆OH, C₂H₄OCH₃, C₂H₄OC₂H₅, C₂H₄OC₃H₇, C₂H₄OC₄H₉,

- 4 -

$C_3H_8OCH_3$, $C_3H_8OC_4H_9$, $C_2H_4OC_2H_4OCH_3$, $C_2H_4OC_2H_4OC_2H_5$, $C_2H_4OC_2H_4OC_4H_9$,
 $CH(CH_3)CH_2OC_2H_4OCH_3$, CH_2CH_2Cl , C_2H_4CN , $CH_2C_6H_5$, $C_2H_4C_6H_5$, $CH_2C_6H_4CH_3$,
 $CH_2C_6H_4Cl$, $CH_2C_6H_4OCH_3$, $CH_2C_6H_3(CH_3)_2$, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Me-
 thylcyclohexyl. Die Summenformeln umfassen dabei die n- und i-Reste.

05

Gesättigte Heterocyclen für $R^1 + R^2$ oder $R^4 + R^5$ zusammen mit dem Stick-
 stoff sind z. B. Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino, N-Me-
 thylpiperazino oder N- β -Hydroxyethylpiperazino.

10

Alkylreste R^3 sind neben Butyl, Propyl oder Ethyl vorzugsweise Methyl.

Als Reste R^4 und R^5 sind die bereits für R^1 und R^2 genannten und darüber-
 hinaus noch folgende zu nennen:

15

$C_2H_4N \begin{array}{c} \nearrow R^1 \\ | \\ (B) \\ \searrow R^2 \\ m \end{array}$, $C_3H_6N \begin{array}{c} \nearrow R^1 \\ | \\ (B) \\ \searrow R^2 \\ m \end{array}$, alkylen-2-alkylen- B^1 oder gegebenenfalls substitu-

iertes Phenyl oder Naphthyl, wobei

m die Zahlen 0 oder 1,

20

B Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

Z O, S oder N und

B^1 Alkoxy oder $N \begin{array}{c} \nearrow R^1 \\ | \\ (B) \\ \searrow R^2 \\ m \end{array}$ bedeuten.

25

Reste B sind neben Wasserstoff z. B.:

CH_3 , C_2H_5 , $CH_2C_6H_5$, C_2H_4OH oder C_3H_7OH .

30

Einzelne Reste neben den bereits für R^4 und R^5 genannten sind beispiels-
 weise:

$C_2H_4NH_2$, $C_3H_6NH_2$, $CH \begin{array}{c} \nearrow CH_2NH_2 \\ \searrow CH_3 \end{array}$, $C_3H_6NHCH_3$, $C_2H_4N(CH_3)_2$, $C_2H_4N(C_2H_5)_2$,

35

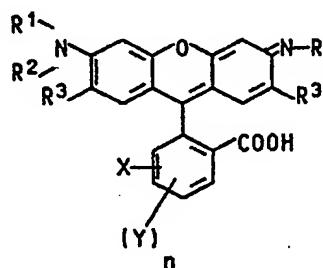
$C_2H_4N(C_3H_7)_2$, $C_2H_4N(C_4H_9)_2$, $C_3H_6N(C_2H_5)_2$, $C_2H_4N^+(CH_3)_3$, $C_3H_6N^+(CH_3)_3$,
 $C_3H_8OC_3H_6NH_2$, $C_3H_8OC_3H_6N(CH_3)_2$, $C_2H_4NHC_2H_4NH_2$ oder $C_3H_6NHC_3H_6NH_2$.

38

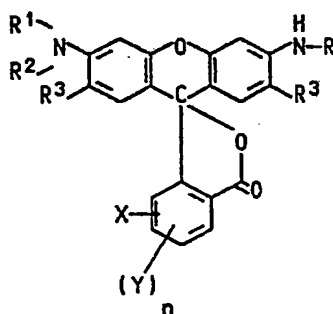
5.

Unter Anion A^\ominus sind sowohl organische wie anorganische Ionen zu verstehen, z. B. seien Chlorid, Bromid, Sulfat, Bisulfat, Methylsulfat, Aminosulfonat, Perchlorat, Benzolsulfonat, Oxalat, Maleinat, Acetat, Hydroxyacetat, Methoxyacetat, Propionat, Lactat, Succinat, Tartrat oder Methansulfonat genannt.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man Verbindungen der Formeln



oder

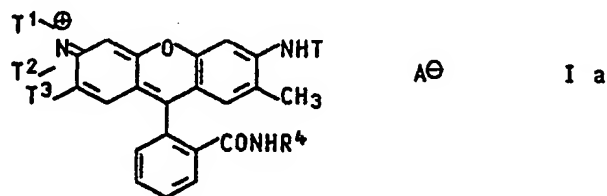


in die Amide überführen. Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich zum Färben von anionisch modifizierten Fasern, für die Herstellung von Druckpasten und Drucktinten, zum Färben von Leder und Kunststoffen sowie insbesondere für Papierstoffe. Überraschenderweise können damit auch gebleichte (holzfreie oder holzarme) Zellstoffe in brillanten Rottönen gefärbt werden. Die Baderschöpfung ist vergleichsweise sehr hoch.

- 6 .

Von besonderer technischer Bedeutung sind Verbindungen der Formel I a



in der

T C₁- bis C₄-Alkyl,

T¹ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl,

T² C₁- bis C₄-Alkyl oder Cyclohexyl,

T¹ und T² zusammen mit dem Stickstoff ein gesättigter Heterocyclus und

T³ Wasserstoff oder Methyl sind und

A[⊖] und R⁴ die angegebene Bedeutung haben.

15 Besonders bevorzugt sind für

T: C₂H₅, -

T¹: H, CH₃ oder C₂H₅,

T²: CH₃, C₂H₅ oder C₆H₁₁,

20 R⁴: verzweigtes Alkyl mit 3 bis 13 C-Atomen, z. B. $\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, $\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$,

$\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$, $\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$, $\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, CH(CH₃)C₂H₄CH(CH₃)₂, CH(CH₃)C₃H₆CH(CH₃)₂

25 oder $\text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ sowie gegebenenfalls durch Hydroxy oder C₁- bis C₄-Alkyl

substituiertes C₅- bis C₇-Cycloalkyl.

30

35

38

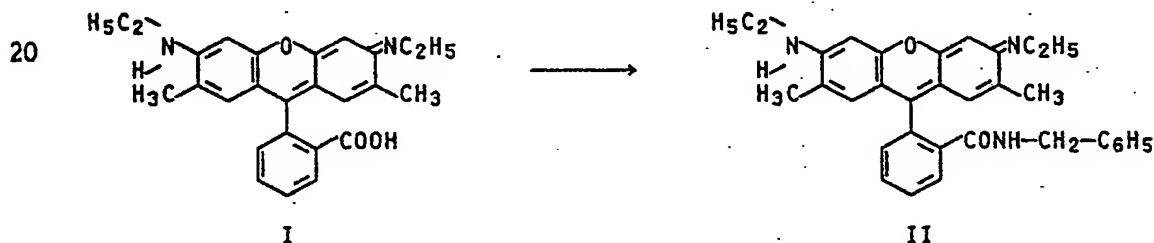
.7.

Beispiel 1

8,28 Teile des als Base vorliegenden Rhodamin-Farbstoffes der Formel I und 2,35 Teile Benzylamin werden in 50 Raumteile Chlorbenzol eingetragen. Man läßt im Verlauf von ca. 15 Minuten 3,06 Teile Phosphoroxytrichlorid zulaufen, wobei die Temperatur auf ungefähr 50 °C ansteigt. Das Reaktionsgemisch wird erhitzt und 3 Stunden unter Rückfluß gehalten.

Nach Zugabe von 100 Teilen Wasser wird solange destilliert, bis kein Chlorbenzol mehr übergeht. Danach gibt man 25 Teile einer 10 %igen Natronlauge zu und läßt den Ansatz unter Rühren abkühlen. Dabei erhält man ein kristallines Produkt der Formel II, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 8,5 Teile.

Die gleichen Ergebnisse werden erhalten, wenn man anstelle von Chlorbenzol Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen, Toluol, Xylol oder Dichlorbenzol und anstelle von POCl_3 äquimolare Mengen von PCl_3 oder PCl_5 verwendet.



Die Farbbase der Formel II löst sich in verdünnter Essigsäure unter Bildung des Quartärsalzes mit Acetat als Anion.

30

35

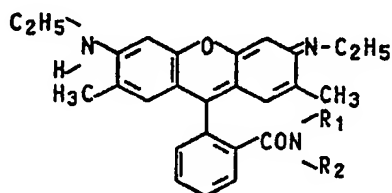
38

. 8 .

Beispiel 2

8,28 Teile der Farbbase der Formel I (s. Beispiel 1) und 1,5 Teile Methyl-
ammoniumchlorid werden in 50 Raumteilen 1,2-Dichlorethan in Gegenwart von
05 3,06 Teilen Phosphoroxyltrichlorid in 5 Stunden bei Rückflußtemperatur um-
gesetzt. Das Reaktionsgemisch wird analog Beispiel 1 aufgearbeitet, wobei
8,0 Teile der Farbbase der Formel III mit $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$ erhalten wer-
den:

10



III

15

Nach der in Beispiel 2 angegebenen Verfahrensweise wurden auch die in der
Tabelle gekennzeichneten Farbstoffe der Formel III gewonnen, wobei anstel-
le von Methylammoniumchlorid Ethylammoniumchlorid, Dimethylammoniumchlorid
bzw. Diethylammoniumchlorid oder die entsprechenden Amine R_2NH_2 verwendet
wurden:

20

25

30

35

38

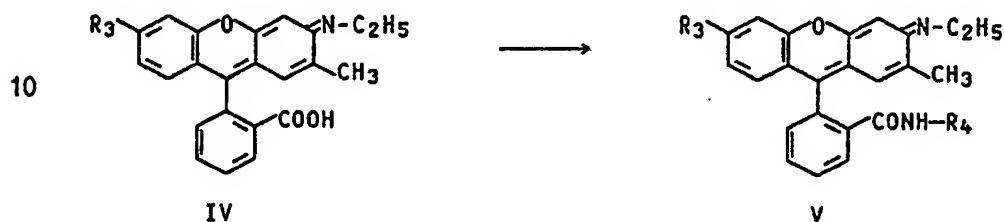
-9-

	Beispiel	R ₁	R ₂	λ max. (nm)
05	3	H	C ₂ H ₅	534
	4	CH ₃	CH ₃	532,5
	5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	532
	6	H	nC ₃ H ₇	534
10	7	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	534
	8	H	nC ₄ H ₉	534
	9	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	534
	10	H	$\begin{array}{c} \text{CHC}_2\text{H}_4\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	534
15	11	H	$\begin{array}{c} \text{CHC}_3\text{H}_6\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	532
	12	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	534
	13	H	CH ₂ C ₆ H ₅	534
20	14	H	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	534
	15	H	C ₆ H ₅	530,5
	16	H	C ₆ H ₁₂	534
	17	H	C ₂ H ₄ OCH ₃	533,5
25	18	H	C ₃ H ₆ OCH ₃	534
	19	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	534
	20	H	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CHC}_3\text{H}_6\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	534
30	21	H	C ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	533,5
	22	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	533

. 10 .

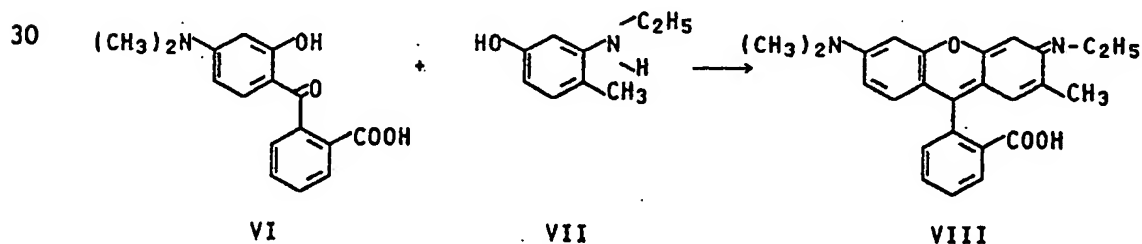
Beispiel 23

7,8 Teile der Rhodamin-Farbbase der Formel IV mit $R_3 = N(CH_3)_2$ wurden analog Beispiel 1 in 50 Raumteilen 1,2-Dichlorethan mit 1,6 Teilen n-Butylamin in Gegenwart von 3,06 Teilen Phosphoroxotrichlorid umgesetzt. Dabei wurden 6 Teile der Farbbase V mit $R_3 = N(CH_3)_2$ und $R_4 = n-C_4H_9$ erhalten ($\lambda_{\text{max.}}$: 541 nm).



15 Die Verbindung der Formel IV mit $R_3 = N(CH_3)_2$ kann wie folgt hergestellt werden:

57 Teile 2-(2'-Hydroxy-4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure der Formel VI, die nach einem üblichen Verfahren aus m-Dimethylaminophenol und Phthalsäureanhydrid hergestellt worden ist, werden bei Raumtemperatur in 410 Teilen 96 %iger Schwefelsäure gelöst. Nach Zugabe von 30,2 Teilen 3-Ethylamino-p-kresol der Formel VII wird der Ansatz erhitzt und 3 Stunden bei 50 °C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird auf 1100 Teile Eiswasser ausgetragen. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit 200 Teilen Wasser gewaschen. Anschließend wird er in 400 Teilen Wasser bei ca. 70 °C gelöst. Die Lösung wird mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 11 gestellt, wobei sich die Farbbase der Formel VIII kristallin abscheidet. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 52 Teile.



35

38

. 11.

Nach der gleichen Verfahrensweise wurden die in der Tabelle beschriebenen Farbstoffe der Formel V gewonnen:

05	Beispiel	R ₃	R ₄	λ max. (nm)
	24	N(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	542,5
	25	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	541
10	26	N(C ₂ H ₅) ₂	n-C ₄ H ₉	546
	27	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	549,5
	28	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	547
	29	Pyrrolidino	n-C ₄ H ₉	545
	30	Pyrrolidino	CH ₂ C ₆ H ₅	546,5
15	31	Pyrrolidino	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	547
	32	Morpholino	n-C ₄ H ₉	544
	33	Morpholino	CH ₂ C ₆ H ₅	545
	34	Morpholino	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	542,5

20

25

30

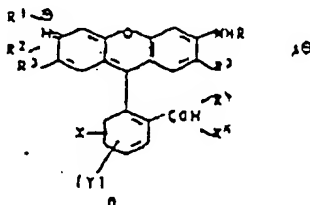
35

38

TRANSLATION FROM GERMAN

- (19) Federal Republic of Germany
- (12) Unexamined Patent Application (11) DE 34 25 631 A1
- (51) Int. Cl.⁴: C 09 B 11/28
D 06 P 1/42
D 06 P 1/42
C 09 D 11/00
C 08 K 5/17
D 21 H 1/46
D 21 H 3/80
- (21) Registration No.: P 34 25 631.8
- (22) Filing Date: July 12, 1984
- (43) Disclosure Date: January 16, 1986
-
- (71) Applicant: BASF AG, Ludwigshafen, Germany
- (72) Inventors: Udo Mayer, Frankenthal, Germany; Andreas Oberlinner, Ludwigshafen, Germany
-
- (54) Rhodamine Dyes

The invention concerns compounds of the general formula I

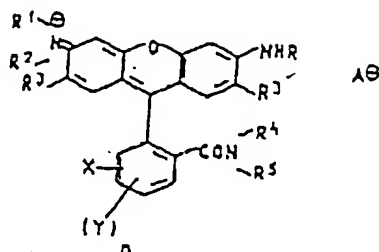


in which

- A⁻ is an anion,
 - R is hydrogen or optionally substituted alkyl or cycloalkyl, the groups
 - R¹ and R² independently of each other are hydrogen or optionally substituted alkyl or cycloalkyl, one of the groups also being aryl,
 - R¹ and R² together with the nitrogen are a saturated heterocycle, the groups
 - R³ independently of each other are hydrogen or C₁ to C₄ alkyls, the groups
 - R⁴ and R⁵ independently of each other are optionally substituted alkyl or cycloalkyl, one of the groups also being hydrogen, aryl or heteroaryl,
 - R⁴ and R⁵ together with the nitrogen are a saturated heterocycle,
 - n is the number 1, 2 or 3,
 - X is hydrogen, chlorine, bromine, C₁ to C₄ alkyl, C₁ to C₄ alkoxy or nitro and
 - Y is hydrogen or chlorine.
- The compounds according to the invention are particularly suited for coloring of paper stocks.

Claims

1. Compounds of the general formula I



in which

A⁻ is an anion,

R is hydrogen or optionally substituted alkyl or cycloalkyl, the groups

R¹ and R² independently of each other are hydrogen or optionally substituted alkyl or cycloalkyl, one of the groups also being aryl,

R¹ and R² together with the nitrogen are a saturated heterocycle, the groups

R³ independently of each other are hydrogen or C₁ to C₄ alkyls, the groups

R⁴ and R⁵ independently of each other are optionally substituted alkyl or cycloalkyl, one of the groups also being hydrogen, aryl or heteroaryl,

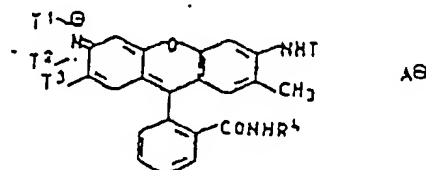
R⁴ and R⁵ together with the nitrogen are a saturated heterocycle,

n is the number 1, 2 or 3,

X is hydrogen, chlorine, bromine, C₁ to C₄ alkyl, C₁ to C₄ alkoxy or nitro and

Y is hydrogen or chlorine.

2. Compounds according to Claim 1 of the formula



in which

T is C₁ to C₄ alkyl,

T¹ is hydrogen or C₁ to C₄ alkyl,

T² is C₁ to C₄ alkyl or cyclohexyl,

T¹ and T² together with the nitrogen are a saturated heterocycle and

T³ is hydrogen or methyl and

A⁻ and R⁴ have the stated meaning.

3. Compounds according to Claim 2, in which

T is C₂H₅,

T¹ is H, CH₃ or C₂H₅,

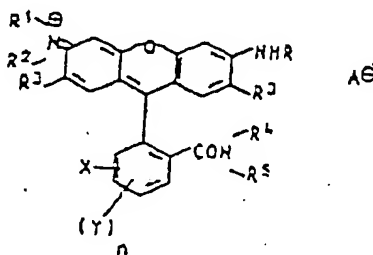
T² is CH₃, C₂H₅ or C₆H₁₁ and

R⁴ is a branched alkyl with 3 to 13 carbon atoms or C₅ to C₇ cycloalkyl optionally substituted with hydroxy or C₁ to C₄ alkyl.

4. Use of the compounds according to Claim 1 for coloring of paper stock.

Rhodamine Dyes

The invention concerns compounds of the general formula I



in which

A⁻ is an anion,

R is hydrogen or optionally substituted alkyl or cycloalkyl, the groups

R¹ and R² independently of each other are hydrogen or optionally substituted alkyl or cycloalkyl, one of the groups also being aryl,

R¹ and R² together with the nitrogen are a saturated heterocycle, the groups

R³ independently of each other are hydrogen or C₁ to C₄ alkyls, the groups

R⁴ and R⁵ independently of each other are optionally substituted alkyl or cycloalkyl, one of the groups also being hydrogen, aryl or heteroaryl,

R⁴ and R⁵ together with the nitrogen are a saturated heterocycle,

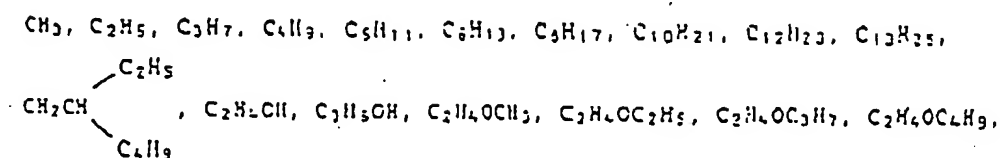
n is the number 1, 2 or 3,

X is hydrogen, chlorine, bromine, C₁ to C₄ alkyl, C₁ to C₄ alkoxy or nitro and

Y is hydrogen or chlorine.

Optionally substituted alkyl or cycloalkyl groups R, R¹ and R² include C₁ to C₁₃ alkyl, which can be further substituted with hydroxy, C₁ to C₁₃ alkoxy, chlorine, cyano, phenyl, tolyl, chlorophenyl or methoxyphenyl and interrupted by oxygen, as well as

cycloalkyl substituted with C₁ to C₄ alkyl. In particular, the following can be mentioned:

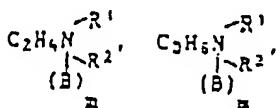


cyclopentyl, cyclohexyl or methylcyclohexyl. The empirical formulas then include the n- and i-groups.

Saturated heterocycles for R¹ + R² or R⁴ + R⁵ together with the nitrogen include pyrrolidino, piperidino, morpholino, piperazino, N-methylpiperazino or N-hydroxyethylpiperazino.

Alkyl groups R³ are preferably methyl, in addition to butyl, propyl or ethyl.

As R⁴ and R⁵ those already mentioned for R¹ and R² can be cited in addition to the following:

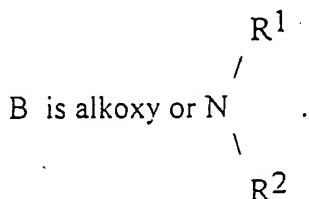


alkylene-Z-alkylene-B or optionally substituted phenyl or naphthyl, in which

m is the number 0 or 1,

B is hydrogen or optionally substituted alkyl,

Z is O, S or N and



The B groups include, in addition to hydrogen: CH₃, C₂H₅, CH₂C₆H₅, C₂H₄OH or C₃H₆OH.

Individual groups in addition to those already mentioned for R⁴ and R⁵ include:

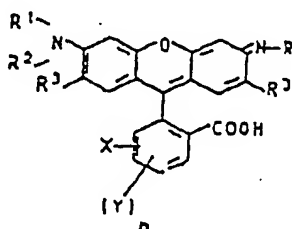
//insert//

or C₃H₆NHC₃H₆NH₂.

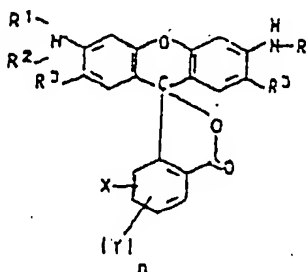
The anion A⁻ is to be understood to mean both organic and inorganic ions, for example, chloride, bromide, sulfate, bisulfate, methylsulfate, aminosulfonate, perchlorate,

benzenesulfonate, oxalate, maleate, acetate, hydroxyacetate, methoxyacetate, propionate, lactate, succinate, tartrate or methanesulfonate.

To produce compounds of formula I, compounds of the formulas



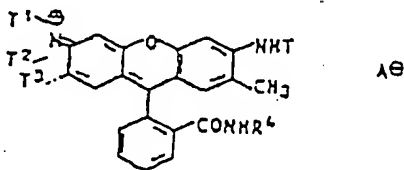
or



can be converted to amides. Details concerning preparation can be gleaned from the examples in which data concerning parts and percents refer to weight unless otherwise stated.

The compounds of formula I are suitable for coloring of anionically modified fibers for production of printing pastes and printing inks, for dyeing of leather and plastics and especially for paper stocks. Surprisingly, even bleached (wood-free or low-wood) pulps can be colored with them to brilliant red tones. The bath exhaustion is comparatively very high.

Of particular technical importance are compounds of formula Ia



in which

T is C₁ to C₄ alkyl,

T¹ is hydrogen or C₁ to C₄ alkyl,

T² is C₁ to C₄ alkyl or cyclohexyl,

T¹ and T² together with the nitrogen are a saturated heterocycle and

T³ is hydrogen or methyl and
A⁻ and R⁴ have the stated meaning.

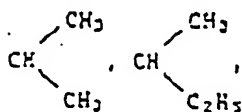
Particularly preferred are

T = C₂H₅,

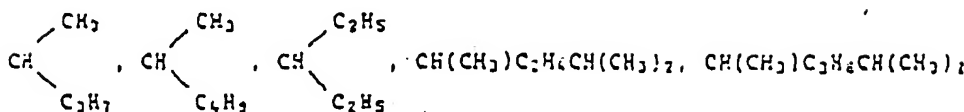
T¹ = H, CH₃ or C₂H₅,

T² = CH₃, C₂H₅ or C₆H₁₁,

R⁴ = branched alkyl with 3 to 13 carbon atoms, for example



or



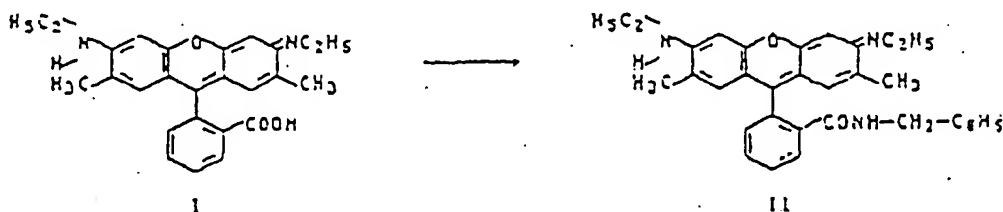
as well as C₅ to C₇ cycloalkyl optionally substituted with hydroxy or C₁ to C₄ alkyl.

Example 1

8.28 parts of rhodamine dye of formula I present as base and 2.35 parts benzylamine are introduced to 50 parts by volume chlorobenzene. 3.06 parts phosphorous oxytrichloride are admitted over about 15 minutes, during which the temperature rises to about 50 C. The reaction mixture is heated and held under reflux for 3 hours.

After addition of 100 parts water it is distilled until no more chlorobenzene appears. Twenty-five parts of 10% NaOH are then added and the mixture allowed to cool under agitation. A crystalline product of formula II is obtained, which is filtered by suction, washed with water and dried with 60 C. The yield is 8.5 parts.

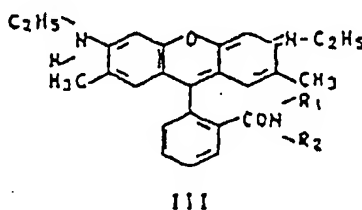
The same results are obtained, if chloroform, 1,2-dichloroethane, trichloroethylene, toluene, xylene or dichlorobenzene are used instead of chlorobenzene and equimolar amounts of PCl₃ or PCl₅ are used instead of POCl₃.



The dye base of formula II dissolves in dilute acetic acid to form the quaternary salt with acetate as ion.

Example 2

8.28 parts of the dye base of formula I (see example 1) and 1.5 parts methyl ammonium chloride are converted in 50 parts by volume 1,2-dichloroethane in the presence of 3.06 parts phosphorous oxytrichloride over 5 hours at reflux temperature. The reaction mixture is worked up as in example 1, in which 8.0 parts of the dye base of formula III is obtained with $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$:



According to the procedure stated in example 2 the dyes listed in the table of formula III are also obtained, in which ethylammonium chloride, dimethylammonium chloride or diethylammonium chloride or the corresponding R_2NH_2 amines were used instead of methylammonium chloride.

//table: Beispiel = Example//

Example 23

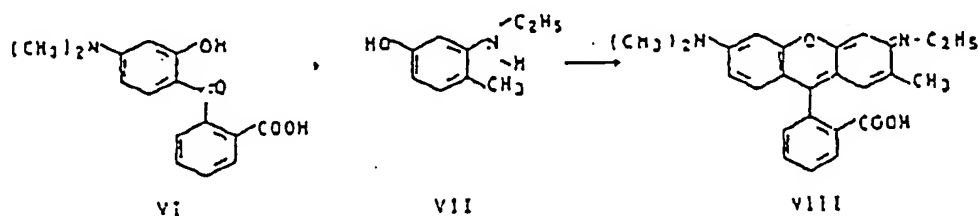
7.8 parts of the rhodamine dye base of formula IV with $R_3 = N(CH_3)_2$ was converted in similar fashion to example 1 in 50 parts by volume 1,2-dichloroethane with 1.6 parts n-butylamine in the presence of 3.06 parts phosphorous oxytrichloride. Six parts of the dye base V with $R_3 = N(CH_3)_2$ and $R_4 = n-C_4H_9$ were then obtained ($\lambda_{max} = 541 \text{ nm}$).



The compounds of formula IV with $R_3 = N(CH_3)_2$ can be produced as follows.

57 parts of 2-(2-hydroxy-4-dimethylaminobenzoyl)benzoic acid of formula VI, which was produced according to the usual method from m-dimethylaminophenol and phthalic anhydride, is dissolved at room temperature in 410 parts of 96% sulfuric acid. After

addition of 30.2 parts 3-ethylamino-p-cresol of formula VII the charge is heated and kept at 50 C for 3 hours. The reaction mixture is discharged into 1100 parts ice water. The crystalline precipitate is filtered by suction and washed with 200 parts of water. It is then dissolved in 400 parts of water at about 70 C. The solution is set to a pH value of 11 with NaOH, in which the dye base of formula VIII separates in crystalline form. The product is filtered by suction, washed with water, and dried at 60 C. The yield is 52 parts:



The dyes of formula V described in the table were prepared according to the same procedure:

//table: Beispiel = Example//